

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 062 906
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82103034.3

(51) Int. Cl.³: **C 09 J 3/14**
C 08 L 31/04, C 08 L 29/04

(22) Anmeldetag: 08.04.82

(30) Priorität: 15.04.81 DE 3115163

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.82 Patentblatt 82/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

(72) Erfinder: Ehmann, Werner, Dr.
Im Mainfeld 23
D-6000 Frankfurt am Main 71(DE)

(72) Erfinder: Rinno, Helmut, Dr.
Goethestrasse 38
D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

(54) Wässrige Polyvinylester-Dispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

(57) Eine wässrige Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, die 3 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol und 5 bis 60 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) eines wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittels enthält, besitzt ausgezeichnete Klebeeigenschaften. Sie wird hergestellt durch Emulsionspolymerisation eines Vinylesters, gegebenenfalls zusammen mit Comonomeren, in Gegenwart des Zusatzmittels oder durch nachträgliche Verteilung des Zusatzmittels in der durch Emulsionspolymerisation erhaltenen Dispersion. Die Dispersion eignet sich insbesondere zur Herstellung von Klebstoffen für cellulosehaltige Materialien.

EP 0 062 906 A2

BEST AVAILABLE COPY

Polyvinylester-Dispersionen bei Holz beruht unter anderem auf einer gewissen Härte und Zähigkeit der Leimfuge. Diese Eigenschaft geht bei der Weichmachung teilweise verloren.

5

Es wurde auch schon versucht, Substanzen, die mit Polyvinylacetat nicht verträglich sind, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, in Polyvinylalkohol enthaltende Polyvinylacetatdispersionen einzuarbeiten (vgl. US-Patentschrift 2 404 519). Diese Stoffe wurden, obwohl man sie durch intensives Rühren fein verteilte und durch langsames Abkühlen der heißen Dispersionen diese Verteilung zu stabilisieren suchte, nicht dauerhaft aufgenommen. Sie schieden sich beim Trocknen oder beim anschließenden Erwärmen der Aufstriche wieder aus. Darauf beruht die Verwendung solcher Dispersionen zum Herstellen von relativ wasserfesten Überzügen.

15

20

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Polyvinylester-Dispersion, die ein Wachs, Fett und/oder Öl enthält, ohne daß ein Ausschwitzten dieser Zusatzstoffe aus den aufgetrockneten Dispersionen erfolgt.

25

30

35

Die Erfindung betrifft nun eine wässrige Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, wobei ein Teil der Feststoffe aus einem wachs-, fett- oder öartigen Zusatzmittel besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 5 bis 60 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) eines wachs-, fett- oder öartigen Zusatzmittels und 3 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol enthält, der einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent und dessen 4-gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Viskosität von 2 bis 50 mPa·s, gemessen bei einer Temperatur von 20°C, aufweist.

Wäßrige Polyvinylester-Dispersion, Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung

Die Erfindung bezieht sich auf eine modifizierte wässrige Polyvinylester-Dispersion, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Klebstoff.

- 5 Es ist bekannt, wässrige Polyvinylacetat-Dispersionen, deren Polymere noch geringe Mengen andere mit Vinylacetat mischpolymerisierbare olefinisch ungesättigte Verbindungen einpolymerisiert enthalten können, herzustellen und zum Verkleben von verschiedenen Materialien, besonders von
10 Holz, zu verwenden. Derartige Dispersionen enthalten meist Polyvinylalkohol, der während der Herstellung als Schutzkolloid diente oder auch der fertigen Dispersion zugesetzt wurde. Die Polymerisation des Vinylacetats wird üblicherweise in Emulsion in der wässrigen Lösung des
15 Polyvinylalkohols mittels radikalbildender Initiatoren vollzogen (vgl. deutsche Auslegeschrift 1 151 663 = britische Patentschrift 994 380).

- Neben den Eigenschaften, die man von allen Kunststoff-
20 dispersionen fordert, wie gutes Fließverhalten und dadurch Verarbeitbarkeit, Koagulatfreiheit, Lager- und Temperaturbeständigkeit, ist bei Polyvinylacetat-Klebstoffdispersionen noch besonders wichtig, daß eine hohe Festigkeit der Verklebung erreicht wird.

- 25 Es ist üblich, Polyvinylester-Dispersionen durch Einarbeiten von Substanzen, die mit Polyvinylacetat verträglich sind oder die Filmbildetemperatur herabsetzen und die Dispersionen äußerlich weichmachen, zu modifizieren; solche
30 Substanzen sind Ester der Phthalsäure, der Sebacinsäure, der Adipinsäure oder der Phosphorsäure, z.B. Dibutylphthalat. Dabei treten aber verschiedene Nachteile auf, z.B. Geruchsbelästigung, Toxizität oder ein Wiederaus-schwitzen dieser Zusatzstoffe. Die hohe Klebekraft der

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, wobei ein Teil der Feststoffe aus einem wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittel besteht, durch radikalische Polymerisation eines Vinylesters in wässriger Emulsion in Gegenwart von Polyvinylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von 3 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol, der einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent und dessen 4-gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Viskosität von 2 bis 50 mPa·s aufweist, gemessen bei einer Temperatur von 20°C, und in Gegenwart des wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittels durchführt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, wobei ein Teil der Feststoffe aus einem wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittel besteht, durch radikalische Polymerisation eines Vinylesters in wässriger Emulsion in Gegenwart von Polyvinylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von 3 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol, der einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent und dessen 4-gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Viskosität von 2 bis 50 mPa·s aufweist, gemessen bei einer Temperatur von 20°C, durchführt und anschließend das wachs-, fett- oder ölartige Zusatzmittel homogen in der erhaltenen Dispersion verteilt.

Der erfindungsgemäß verwendete Polyvinylalkohol ist ein Verseifungsprodukt eines Polyvinylacetats und hat einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent, vorzugsweise 80 bis 99 Molprozent. Die wässrige, 4gewichtsprozentige Lösung des Polyvinylalkohols weist eine

Viskosität von 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 40 mPa's auf (gemessen bei einer Temperatur von 20°C). Vorzugsweise wird ein Gemisch verschiedener Polyvinylalkohole verwendet, die sich in ihrem Verseifungsgrad und/oder ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Der Polyvinylalkohol dient wenigstens teilweise bei der Emulsionspolymerisation als Schutzkolloid. Dabei ist es vorteilhaft, wenn die flüssige Phase für die Polymerisation nicht weniger als 5 Gewichtsprozent Polyvinylalkohol enthält. Der Dispersion kann nach der Polymerisation weiterer Polyvinylalkohol zugegeben werden. Der Polyvinylalkohol ist in der fertigen Dispersion in einer Menge von 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gewichtsprozent enthalten (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel).

Die Dispersion kann 0,05 bis 2 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) ionische oder nichtionische Emulgatoren enthalten, z.B. Alkalimetallsalze höherer Fettsäuren, sulfatierte Fettalkohole, Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfonate, alkoxylierte Alkohole oder Phenole oder deren Sulfatierungsprodukte, Blockcopolymerisate von Polyalkylenoxiden oder Sulfobernsteinsäureester.

Der in der Dispersion dispergierte Polyvinylester ist ein Polymer eines Vinylesters einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere Vinylacetat sowie auch Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylisononanat, Vinyllaurat, Vinyldecanat und Vinylester von verzweigten Carbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen. Der Polyvinylester kann auch ein Copolymer verschiedener Vinylester oder eines Vinylesters mit einer anderen copolymerisierbaren Verbindung sein.

Geeignete Comonomere sind insbesondere ungesättigte Carbonsäuren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäurehalbester, Maleinsäureanhydrid und auch Vinylsulfonsäure und deren Alkalimetallsalze.

Der Feststoffgehalt der Dispersion, d.h. die Menge der nichtflüchtigen Bestandteile der Dispersion, die die vorgenannten Zusatzmittel einschließen, beträgt 40 bis 70, vorzugsweise 48 bis 68 Gewichtsprozent (ermittelt nach DIN 53 189). Die Einführung des Zusatzmittels in die erfindungsgemäße Dispersion kann durch Einarbeiten in die durch Emulsionspolymerisation erhaltene Dispersion oder durch kontinuierliche oder portionsweise Zugabe im Laufe der Emulsionspolymerisation erfolgen. Die Polymerisation wird vorzugsweise jedoch vollständig in Gegenwart der Gesamtmenge des Zusatzmittels durchgeführt, da dadurch die an sich unverträglichen Partner Polyvinylester und Zusatzmittel in den innigsten Kontakt gebracht werden. Das Zusatzmittel darf keine Bestandteile enthalten, die die Polymerisation verhindern.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart eines radikalbildenden Initiators durchgeführt, insbesondere einer Peroxidverbindung oder einer aliphatischen Azoverbindung. Der Initiator ist wasserlöslich oder monomerlöslich. Vorzugsweise wird eine Kombination eines wasserlöslichen mit einem monomerlöslichen Initiator verwendet. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis von wasserlöslichem Initiator zu monomerlöslichem Initiator 0,05 : 1 bis 1,2 : 1, vorzugsweise 0,1:1 bis 0,9:1. Die Gesamtmenge des Initiators oder Initiatorgemisches liegt im Bereich von 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren). Der Initiator wird entweder insgesamt zu Beginn der Polymerisation eingesetzt oder im Laufe der Polymerisation kontinuierlich zudosiert.

Geeignete Peroxidverbindungen sind insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkylhydroperoxide wie t-Butylhydroperoxid, Diacylperoxide wie Diacetylperoxid, Dilauroylperoxid und Dibenzoylperoxid, ferner Ammonium- oder Alkalimetallsalze der Peroxydischwefelsäure wie Natriumperoxydisulfat, Kaliumperoxydisulfat und Ammoniumperoxydisulfat, sowie Alkylester von aliphatischen Percarbonsäuren oder von Peroxydikohlensäure wie Isopropylperisobutytrat, t-Butylperisobutytrat, Isopropylperpivalat, t-Butylperpivalat, Isopropylperoctoat, t-Butylperoctoat, Diisopropylpercarbonat, Di-t-butylpercarbonat, Bis(2-ethylhexyl)-percarbonat und Dicyclohexylpercarbonat.

Geeignete Azoverbindungen sind insbesondere Azodiisobuttersäurenitril und Azo- γ,γ' -bis(4-cyanvaleriansäure).

Der Initiator oder das Initiatorgemisch wird gegebenenfalls zusammen mit einem Schwermetallsalz eingesetzt, wobei die Menge des Schwermetallsalzes 2 bis 50 ppm beträgt (bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren). Vorzugsweise wird eine Kombination aus Wasserstoffperoxid, einer weiteren Peroxidverbindung oder einer Azoverbindung und einem Schwermetallsalz verwendet; geeignete Salze sind insbesondere Schwermetallsalze von niederen Carbonsäuren, z.B. Cobaltacetat und Eisen(II)acetat.

Der Initiator oder das Initiatorgemisch kann auch zusammen mit einem Reduktionsmittel verwendet werden, dessen Menge 0,05 bis 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gewichtsprozent beträgt (bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren). Geeignete Reduktionsmittel sind insbesondere Ammoniumsalze, Alkalisalze oder Erdalkalisalze von reduzierend wirkenden schwefelhaltigen Säuren, vorzugsweise Sulfite, Bisulfite, Pyrosulfite, Dithionite, Thiosulfate und Formaldehydsulfoxylate.

Der Initiator kann dem Reaktionsgemisch insgesamt zu Beginn der Polymerisation oder im Laufe der Polymerisation

kontinuierlich zugegeben werden. Bei Verwendung eines Initiators in Kombination mit einem Reduktionsmittel gibt man eine Komponente des Redoxsystems insgesamt zu dem Polymerisationsgemisch und dosiert die andere
5 Komponente kontinuierlich zu.

Der Vinylester, gegebenenfalls in Kombination mit einem Comonomer oder mehreren Comonomeren, kann kontinuierlich zur Polymerisationsflotte gegeben werden oder zum Teil
10 im Reaktor vorgelegt werden, wobei der Rest im Laufe der Polymerisation zugefügt wird. Ferner kann der Vinyl-ester in Form einer Voremulsion zusammen mit Polyvinyl-alkohol, Initiator und Zusatzmittel kontinuierlich in den Reaktor gegeben werden. Zur Steuerung der Reaktions-
15 geschwindigkeit können retardierende Substanzen, vorzugsweise Hydrochinon, Hydrochinonderivate oder aromatische Nitroverbindungen, eingesetzt werden. Gegebenenfalls wird auch ein handelsübliches Entschäumungsmittel verwendet, beispielsweise auf Polysiloxanbasis. Bevorzugt
20 ist jedoch eine Verfahrensweise, bei der sämtliche Rohstoffe vor Beginn der Polymerisation im Reaktor zusammengebracht werden.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens ist die Verwendung eines wachs-,
25 fett- oder ölartigen Zusatzmittels oder eines Gemisches solcher Zusatzmittel, die aus dem aus der Dispersion erhaltenen Film nicht ausschwitzen.

30 Unter "wachsartigem Zusatzmittel" werden insbesondere Kohlenwasserstoffwachse, beispielsweise Paraffine, Ozokerite, mikrokristalline Wachse, Syntheseparaffine und Polyolefinwachse verstanden. Bevorzugt verwendet werden Paraffine mit einem Schmelzpunkt unterhalb des
35 Siedepunktes des Vinylesters, insbesondere mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 45 bis 70°C.

"Fettartiges Zusatzmittel" bedeutet insbesondere feste

Triglyceride tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, vorzugsweise Talg mit einem Schmelzpunkt von 35 bis 50°C oder Palmkernfett mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 30 °C, wobei diese Fette auch hydriert sein können, z.B.

- 5 gehärteter Talg mit einem Schmelzpunkt von 55 bis 60°C und gehärtetes Pflanzenfett mit einem Schmelzpunkt von 55 bis 70°C, aber auch weiche fettähnliche Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Vaseline. Die Jodzahl des fettartigen Zusatzmittels liegt im Bereich von 0 bis
- 10 200, vorzugsweise 0 bis 50.

"Ölartiges Zusatzmittel" bedeutet insbesondere flüssige Triglyceride tierischer oder pflanzlicher Herkunft, beispielsweise Kokosöl, Sonnenblumenöl und Baumwollsaatöl; diese Öle können auch hydriert sein. Ferner

15 gehören dazu gesättigte flüssige Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten unter Normalbedingungen höher als 200°C, vorzugsweise höher als 300°C, beispielsweise Paraffinöl und Weißöl. Die Jodzahl des ölartigen Zusatzmittels liegt im Bereich von 0 bis 200, vorzugsweise 0 bis 50.

20

Die festen und flüssigen Triglyceride haben Verseifungszahlen von 180 bis 270 und Schmelzpunkte von 10 bis 90°C, vorzugsweise 20 bis 70°C.

- 25 Die Menge an wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittel, die in der erfindungsgemäßen Dispersion enthalten ist, beträgt 2 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50, im besonderen 10 bis 40 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) . Die Polymerisation
- 30 wird in Gegenwart der Gesamtmenge des Zusatzmittels durchgeführt, oder das Zusatzmittel wird in der nach Beendigung der Polymerisation erhaltenen Dispersion homogen verteilt, z.B. durch Einrühren.

- 35 Aus Aufstrichen und Verklebungen, die aus der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellt worden sind, scheiden sich die erfindungsgemäß eingesetzten Zusatzmittel nicht wieder aus. Unverträglichkeiten, die bei der Anwendung stören, treten daher nicht auf.

Die erfindungsgemäße Dispersion zeigt eine Viskosität von 1 bis 100 Pa·s, vorzugsweise von 5 bis 60 Pa·s (Epprecht Viskosimeter Rheomat 30, System C 1). Aus der Dispersion hergestellte Aufstriche sind hydrophil und leicht mit
5 Wasser zu reemulgieren. Diese Reemulgierbarkeit bleibt auch bei mäßigem Erhitzen bestehen. Die Dispersion ist ohne Schwierigkeit zu verarbeiten und durch gute Klebe-
eigenschaften ausgezeichnet, besonders für cellulose-
haltige Stoffe, z.B. Holz und Papier. Sie ist daher
10 besonders geeignet zur Herstellung von Klebstoffen.

Die erfindungsgemäße Dispersion ermöglicht auch eine Verklebung von cellulosehaltigem Material mit anderen Materialien, z.B. Metallen wie Eisen- oder Aluminium-
15 blech, wobei die Bindefestigkeit wesentlich höher ist als bei einer analogen Dispersion ohne Zusatzstoff. Die Bindefestigkeit einer Verklebung, die sich mit der Dispersion erreichen läßt, wird in Anlehnung an DIN 53 254 wie folgt ermittelt:

20 Auf einen Prüfkörper aus Buchenholz wird die zu prüfende Dispersion in einer Schichtdicke von 0,3 mm aufgetragen. Darauf wird ein anderer Prüfkörper, entweder aus dem gleichen Holz oder aus anderem Material, z.B.
25 Eisenprüfblech nach Erichsen (DIN 1624) auf einer Fläche von 3 cm² mit einem Druck von 1 bar 10 Minuten lang gepreßt. Nach 48 Stunden Lagerung wird die Binde-
festigkeit mittels einer Reißmaschine bestimmt und das arithmetische Mittel aus 20 Verklebungen in N/mm²
30 errechnet.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Prozentangaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

Beispiel 1

In einen Reaktor, der mit Ankerrührer, Rückflußkühler, Vorrichtungen zum Zudosieren und einem heiz- und kühlbaren Mantel ausgestattet ist, gibt man 65 kg entsalztes Wasser und löst darin bei 80°C 4 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 26 mPa·s aufweist, 2 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 20 mPa·s aufweist, und 0,5 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 4 mPa·s aufweist. In diese Lösung läßt man unter Rühren ein Gemisch aus 90 kg Vinylacetat und 10 kg Paraffinöl, das einen Siedepunkt von 340°C aufweist, einlaufen und gibt 300 g Maleinsäure, 135 g Dibenzoylperoxid und 15 g Kaliumpersulfat hinzu. Dann wird das erhaltene Gemisch bis zur Rückflußtemperatur des Vinylacetats erhitzt. Die Polymerisation ist nach 4 Stunden abgeschlossen. Das Reaktionsgut wird auf Raumtemperatur gekühlt und durch Einrühren von 2 kg 16%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 5,0 eingestellt.

25 Beispiele 2 bis 5

Beispiel 1 wird jeweils wiederholt mit der Maßgabe, daß folgende Vinylacetat /Paraffinöl-Gemische verwendet werden:

Beispiel 2: 80 kg Vinylacetat und 20 kg Paraffinöl

30 Beispiel 3: 70 kg Vinylacetat und 30 kg Paraffinöl

Beispiel 4: 60 kg Vinylacetat und 40 kg Paraffinöl

Beispiel 5: 50 kg Vinylacetat und 50 kg Paraffinöl

Beispiele 6 bis 10

35 Beispiel 1 wird jeweils wiederholt mit der Maßgabe, daß statt des Vinylacetat/Paraffinöl-Gemisches nun Gemische aus Vinylacetat und Rinderfett (Verseifungszahl 200,

0062906

Jodzahl 39) oder Kokosöl (Verseifungszahl 260, Jodzahl 9) verwendet werden.

Beispiel 6: 85 kg Vinylacetat und 15 kg Rinderfett

Beispiel 7: 70 kg Vinylacetat und 30 kg Rinderfett

5 Beispiel 8: 60 kg Vinylacetat und 40 kg Rinderfett

Beispiel 9: 85 kg Vinylacetat und 15 kg Kokosöl

Beispiel 10: 70 kg Vinylacetat und 30 kg Kokosöl

Anwendungsbeispiele 1 bis 10

10 Die Viskosität der nach den Beispielen 1 bis 10 erhaltenen Dispersionen wird bestimmt, und die Bindefestigkeit von Verklebungen mit diesen Dispersionen wird untersucht. Als Vergleich dient eine Dispersion, die analog Beispiel 1, jedoch ohne Zusatzmittel, mit 100 kg Vinylacetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1

Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
		Holz/Holz	Holz/Eisen
20 Vergleich	17	7,7	4,0
1	20	9,6	5,5
2	28	13	8,5
25 3	31	13	9,0
4	29	11	9,0
5	30	9,6	8,0
6	25	10,2	8,2
7	28	9,0	7,1
30 8	35	6,1	5,9
9	26	10,8	8,3
10	26	8,8	7,4

Beispiel 11

35 In einen Reaktor der in Beispiel 1 beschriebenen Art gibt man 62,5 kg entsalztes Wasser und löst darin bei 80°C 4,5 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine

Viskosität von 26 mPa·s aufweist, und 3 kg Polyvinyl-
alkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen
4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 4 mPa·s auf-
weist. In diese Lösung gibt man 1,25 g Cobaltacetat,
5 250 g Maleinsäureanhydrid, 210 g Dibenzoylperoxid und
250 g 30%iges Wasserstoffperoxid. Dann gibt man 25 kg
zerkleinertes Paraffin (Schmelzbereich 50 bis 60°C) hinzu
und läßt 75 kg Vinylacetat zufließen. Gleichzeitig mit der
Zugabe des Vinylacetats wird das Gemisch auf die Rück-
10 flußtemperatur des Vinylacetats erhitzt. Die Polymeri-
sation ist nach 4 Stunden beendet.

Beispiel 12

Beispiel 11 wird wiederholt mit der Maßgabe, daß ein
15 Vinylacetat/Paraffin-Gemisch aus 50 kg Vinylacetat und
50 kg Paraffin verwendet wird.

Anwendungsbeispiele 11 und 12

Die Viskosität der nach den Beispielen 11 und 12 er-
20 haltenen Dispersionen wird bestimmt, und die Bindefestig-
keit von Verklebungen mit diesen Dispersionen wird unter-
sucht. Als Vergleich dient eine Dispersion, die analog
Beispiel 11, jedoch ohne Zusatzmittel, mit 100 kg Vinyl-
acetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse sind aus
25 Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2

Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
		Holz/Holz	Holz/Eisen
30 Vergleich	34	8,5	7,8
11	20	13	9,4
12	21	9,5	8,5

Beispiel 13

In einen Reaktor der in Beispiel 1 beschriebenen Art
gibt man 52,5 kg entsalztes Wasser und löst darin 3 kg
Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%,
dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 26 mPa·s

aufweist, und 2 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 20 mPa·s aufweist. In diese Lösung gibt man 1,25 g Cobaltacetat, 250 g Maleinsäuremonomethylester, 250 g Acrylsäure, 125 g t-Butylperoctoat und 250 g 30%iges Wasserstoffperoxid. Dann gibt man 30 kg Vaseline hinzu und läßt 70 kg Vinylacetat zufließen. Gleichzeitig mit der Zugabe des Vinylacetats wird das Reaktionsgemisch auf die Rückflußtemperatur des Vinylacetats erhitzt. Die Polymerisation ist nach 6 Stunden beendet. Danach rührt man eine Lösung von 2,5 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 40 mPa·s aufweist, in 27,5 kg Wasser ein.

Beispiel 14

Beispiel 13 wird wiederholt mit der Maßgabe, daß ein Vinylacetat/Vaseline-Gemisch aus 50 kg Vinylacetat und 50 kg Vaseline verwendet wird.

Anwendungsbeispiele 13 und 14

Die Viskosität der nach den Beispielen 13 und 14 erhaltenen Dispersionen wird bestimmt, und die Bindefestigkeit von Verklebungen mit diesen Dispersionen wird untersucht. Als Vergleich dient eine Dispersion, die analog Beispiel 13, jedoch ohne Zusatzmittel, mit 100 kg Vinylacetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3

Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
		Holz/Holz	Holz/Eisen
Vergleich	8	8,5	4,5
13	12	12	11
14	8	6,4	5,5

Beispiel 15

In einen Reaktor der in Beispiel 1 beschriebenen Art gibt man 65 kg entsalztes Wasser und löst darin 4 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 25 mPa·s aufweist, 2 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 20 mPa·s aufweist, und 2 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 4 mPa·s aufweist. In diese Lösung gibt man unter Rühren 300 g Maleinsäure, 90 g Dibenzoylperoxid, 10 g Dicyclohexylperoxydicarbonat, 2 g Hydrochinonmonomethylether und 20 g Kaliumpersulfat sowie 90 kg Vinylacetat und 10 kg gehärteten Talg (Schmelzpunkt 55°C, Jodzahl 1, Verseifungszahl 205). Durch Erwärmen des Gemisches bis zur Rückflußtemperatur des Vinylacetats startet man die Polymerisation. Die Reaktionstemperatur erreicht nach 4 Stunden ihr Maximum von 86°C. Dann gibt man noch 100 g 30%iges Wasserstoffperoxid zu und hält die Dispersion noch eine Stunde lang bei einer Temperatur von 80°C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Dispersion durch Einrühren von 2 kg 16%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 5,5 eingestellt.

Beispiele 16 bis 19

Beispiel 15 wird jeweils wiederholt mit der Maßgabe, daß Vinylacetat und Talg in den folgenden Mengen verwendet werden:

Beispiel 16: 80 kg Vinylacetat und 20 kg Talg

Beispiel 17: 70 kg Vinylacetat und 30 kg Talg

Beispiel 18 : 60 kg Vinylacetat und 40 kg Talg

Beispiel 19 : 50 kg Vinylacetat und 50 kg Talg

Anwendungsbeispiele 15 bis 19

Die Viskosität der nach den Beispielen 15 bis 19 erhaltenen Dispersionen wird bestimmt, und die Binde-
festigkeit von Verklebungen mit diesen Dispersionen
wird untersucht. Als Vergleich dient eine Dispersion,
die analog Beispiel 15, jedoch ohne Zusatzmittel, mit
100 kg Vinylacetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse
sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

10 Tabelle 4

Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
		Holz/Holz	Holz/Eisen
Vergleich	22	7,1	2,2

15	17	9,1	4,8
16	19	11	7,6
17	22	11	8,6
18	21	9,0	3,8
19	22	4,5	2,4

20 Beispiel 20

In einen Reaktor der in Beispiel 1 beschriebenen Art
gibt man 65 kg entsalztes Wasser und löst darin 4 kg
Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%,
dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von
26 mPa·s aufweist, 2 kg Polyvinylalkohol mit einem
Verseifungsgrad von 98 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige
Lösung eine Viskosität von 20 mPa·s aufweist, und 2 kg
Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%,
dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von
4 mPa·s aufweist. In diese Lösung gibt man unter Rühren
100 g Azodiisobutyronitril und 20 g Ammoniumpersulfat
sowie 90 kg Vinylacetat und 10 kg gehärtetes Pflanzen-
fett (Schmelzpunkt 65°C, Jodzahl 4, Verseifungszahl 190).
Durch Erwärmen des Gemisches bis zur Rückflußtemperatur
des Vinylacetats wird die Polymerisation in Gang gesetzt.
Nach Erreichen der Maximaltemperatur von 83 °C nach
4 Stunden werden 100 g 30%iges Wasserstoffperoxid und

100 g Ascorbinsäure zugegeben. Die dann auf Raumtemperatur abgekühlte Dispersion wird mit 2 kg 16%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt.

5

Beispiele 21 bis 24

Beispiel 20 wird jeweils wiederholt mit der Maßgabe, daß Vinylacetat und Pflanzenfett in den folgenden Mengen verwendet werden:

- 10 Beispiel 21: 80 kg Vinylacetat und 20 kg Pflanzenfett
 Beispiel 22: 70 kg Vinylacetat und 30 kg Pflanzenfett
 Beispiel 23: 60 kg Vinylacetat und 40 kg Pflanzenfett
 Beispiel 24: 50 kg Vinylacetat und 50 kg Pflanzenfett

15 Anwendungsbeispiele 20 bis 24

- Die Viskosität der nach den Beispielen 20 bis 24 erhaltenen Dispersionen wird bestimmt, und die Binde-
 festigkeit von Verklebungen mit diesen Dispersionen wird untersucht. Als Vergleich dient eine Dispersion, die
 20 analog Beispiel 20, jedoch ohne Zusatzmittel, mit 100 kg Vinylacetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5

25	Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
			Holz/Holz	Holz/Eisen
	Vergleich	17	7,4	1,3

	20	18	8,2	4,4
30	21	21	9,2	5,1
	22	31	9,1	6,1
	23	40	7,2	6,3
	24	43	6,4	4,2

Beispiel 25

In einen Reaktor der in Beispiel 1 beschriebenen Art gibt man 65 kg entsalztes Wasser und löst darin 4 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 23 mPa·s aufweist, 2 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 94 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 30 mPa·s aufweist, und 0,5 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 3 mPa·s aufweist. In diese Lösung gibt man unter Rühren 70 kg Vinylacetat, 30 kg Paraffinöl (Siedepunkt 300°C), 250 g Maleinsäureanhydrid und 200 g oxymethansulfonsaures Natrium. Unter Rühren erhitzt man das Gemisch auf Rückflußtemperatur und dosiert im Laufe von 5 Stunden 5 kg einer wässrigen 1%igen Lösung von Wasserstoffperoxid zu. Dabei steigt die Temperatur allmählich auf 85°C an. Danach läßt man die Dispersion auf Raumtemperatur abkühlen.

Anwendungsbeispiel 25

Die Viskosität der nach Beispiel 25 erhaltenen Dispersion wird bestimmt, und die Bindefestigkeit von Verklebungen mit dieser Dispersion wird untersucht. Als Vergleich dient eine Dispersion, die analog Beispiel 25, jedoch ohne Zusatzmittel, mit 100 kg Vinylacetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6

Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
		Holz/Holz	Holz/Eisen
Vergleich	53	9,8	5,5
25	51	10,7	8,3

Beispiel 26

- In einen Reaktor der in Beispiel 1 beschriebenen Art gibt man 87,5 kg entsalztes Wasser und löst darin 10 kg Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol.-%, dessen 4%ige wässrige Lösung eine Viskosität von 18 mPa·s aufweist. In diese Lösung gibt man 70 kg Vinylacetat und 30 kg gehärteten Talg (Schmelzpunkt 55°C, Jodzahl 3, Verseifungszahl 195) und außerdem 1 g Hydrochinonmonomethyläther, 300 g Itaconsäure, 50 g Dibenzoylperoxid und 30 g Ammoniumpersulfat. Das Gemisch erhitzt man unter Rühren auf die Rückflußtemperatur des Vinylacetats. Die Reaktionstemperatur erreicht nach 4 Stunden ihr Maximum von 87°C. Nach weiteren 30 Min. werden 100 g 30%iges Wasserstoffperoxid und 100 g Ascorbinsäure zugegeben. 30 Minuten später wird das Gemisch auf Raumtemperatur gekühlt und durch Zugabe von 5 kg 4%iger wässriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 4,8 eingestellt.

20 Beispiel 27

Beispiel 26 wird wiederholt mit der Maßgabe, daß Vinylacetat und Talg jeweils in einer Menge von 50 kg verwendet werden.

25 Anwendungsbeispiele 26 und 27

- Die Viskosität der nach den Beispielen 26 und 27 erhaltenen Dispersionen wird bestimmt, und die Binde- festigkeit von Verklebungen mit diesen Dispersionen wird untersucht. Als Vergleich dient eine Dispersion, die analog Beispiel 26, jedoch ohne Zusatzmittel, mit 100 kg Vinylacetat hergestellt worden ist. Die Ergebnisse sind aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7

	Beispiel	Viskosität (Pa·s)	Bindefestigkeit (N/mm ²)	
			Holz/Holz	Holz/Eisen
5	Vergleich	13	7,5	4,8
	26	10	8,6	6,9
	27	38	6,7	7,0

PATENTANSPRÜCHE

1. Wässrige Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, wobei ein Teil der Feststoffe aus einem wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittel besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion 5 bis 60 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) eines wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittels und 3 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol enthält, der einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent und dessen 4-gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Viskosität von 2 bis 50 mPa·s, gemessen bei einer Temperatur von 20°C, aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, wobei ein Teil der Feststoffe aus einem wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittel besteht, durch radikalische Polymerisation eines Vinylesters in wässriger Emulsion in Gegenwart von Polyvinylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gegenwart von 3 bis 15 Gewichtsprozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinylester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol, der einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent und dessen 4-gewichtsprozentige wässrige Lösung eine Viskosität von 2 bis 50 mPa·s aufweist, gemessen bei einer Temperatur von 20°C, und in Gegenwart des wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittels durchführt.
3. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polyvinylester-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 bis 70 Gewichtsprozent, wobei ein Teil der Feststoffe aus einem wachs-, fett- oder ölartigen Zusatzmittel besteht, durch radikalische Polymerisation eines

5 Vinylesters in wässriger Emulsion in Gegenwart von
Polyvinylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Polymerisation in Gegenwart von 3 bis 15 Gewichts-
prozent (bezogen auf die Gesamtmenge aus Polyvinyl-
ester und Zusatzmittel) Polyvinylalkohol, der
einen Verseifungsgrad von 65 bis 99,5 Molprozent
und dessen 4-gewichtsprozentige wässrige Lösung
eine Viskosität von 2 bis 50 mPa·s aufweist, gemessen
10 bei einer Temperatur von 20°C, durchführt und an-
schließend das wachs-, fett- oder ölartige Zusatz-
mittel homogen in der erhaltenen Dispersion verteilt.

4. Verwendung der Dispersion gemäß Anspruch 1 zur Her-
stellung von Klebstoffen für cellulosehaltige Stoffe. .

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)